PRASA FACHOWA *70 lat*
SIGMA-NOT
www.sigma-not.pl

przemysł chemiczny

8

sierpień
2019

ROK ZAŁOŻENIA
1917

PRCHAB 98(8) 1173-1344 (2019) PL ISSN 0033-2496, e-ISSN 2449-9951 cena brutto 53,00 zł (w tym 5% VAT)

Studies of extrusion of polyethylene with the addition of halloysite nanotubes.

Part 2^{}). Mechanical and processing properties**

Studium wytłaczania polietylenu z dodatkiem nanorurek haloizytowych.

Cz II^{}). Właściwości mechaniczne i przetwórcze**

DOI: 10.15199/62.2019.8.22

Low d. polyethylene prepd. by K. Głogowska and Ł. Majewski (2019) was studied for mech. properties (Young modulus, tensile strength) as well as processability (melt flow rate indexes and material swelling behind the extruder head). The increase in the content of halloysite in the tested materials resulted in the redn. of their Young modulus and tensile strength and in an increase of the melt flow rates. The 2% addn. of halloysite resulted in decreasing the material swelling. The increase in the swelling value was obsd. for higher additive contents and higher rotational speeds of the extruder screw.

Określono wpływ parametrów wytwarzania oraz zawartości masowej nanorurek haloizytowych HNT (halloysite nanotubes) na wybrane właściwości mechaniczne oraz przetwórcze wytłoczniny z polietylenu o małej gęstości. Próbkę pomiarową wytłoczono z wykorzystaniem wytłaczarki jednoślismakowej przy zmiennej prędkości obrotowej ślimaka. Dokonano pomiarów masowego i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia oraz oceniono wpływ wybranych czynników zmiennych na intensywność pojawiającego się podczas wytłaczania efektu Barusa. Przeprowadzono analizę zmian

podstawowych właściwości mechanicznych otrzymanych wytłocznin na podstawie wyników ze statycznej próby rozciągania.

Stopień zdyspersowania oraz kompatybilność polimeru z nanonapełniaczem to czynniki, od których zależą wszystkie właściwości nanokompozytów polimerowych modyfikowanych HNT, czynniki te można poprawić poprzez szczepienie na niepolarnych makrocząsteczkach polimeru bezwodnika maleinowego. Jednakże, mimo zastosowania kompatybilizatora, zdyspersowanie HNT w matrycy PE nie jest dobre²⁾. W pracy³⁾ wykazano, że na właściwości wytrzymałościowe przy rozciąganiu takich nanokompozytów mają wpływ zarówno ilość dodanego napełniacza, jak i obecność kompatybilizatora, który zwiększał ten efekt. W miarę zwiększania ilości napełniacza właściwości wytrzymałościowe stawały się lepsze. Najkorzystniejsze właściwości wytrzymałościowe wykazywały kompozyty, zawierające kompatybilizator oraz HNT w ilości 5%. Badania wybranych mechanicznych oraz przetwórczych właściwości kompozytów na podstawie wybranych poliolefin (polietylenu o małej i dużej gęstości oraz polipropylenu) napełnionych HNT modyfikowanymi mleczanem dialkilodiamidami wykazały korzystniejsze ich wartości w porównaniu z kompozytami z niemodyfikowanymi HNT oraz nienapełnionymi poliolefinami⁴⁾. Z kolei inne badania dowiodły, że HNT modyfikowane mieszaniną K-acetatu, glikolu etylenowego i N-heksyloaminy odpowiadały za istotny (ok. 94%) wzrost modułu sprężystości wzdłużnej w porównaniu z matrycą LLDPE, a naprężenie i wydłużenie przy zerwaniu umiarkowanie malało wraz ze wzrostem zawartości HNT⁵⁾. Najnowsze badania w zakresie uniepalniania poliolefin są ukierunkowane na zastosowanie

^{**}) Cz. I¹⁾

Prof. zw. dr hab. inż. Janusz W. SIKORA w roku 1990 ukończył studia na Wydziale Mechanicznym Politechniki Lubelskiej. Pracuje na stanowisku profesora zwyczajnego Katedry Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych na Wydziale Mechanicznym tej Uczelni. Specjalność naukowa – przetwórstwo i obróbka tworzyw polimerowych.

* Autor do korespondencji:

Katedra Technologii i Przetwórstwa Tworzyw Polimerowych, Wydział Mechaniczny, Politechnika Lubelska, ul. Nadbystrzycka 36, 20-611 Lublin, tel.: (81) 538-42-22, fax: (81) 538-42-08, e-mail: janusz.sikora@pollub.pl

Mgr inż. Łukasz MAJEWSKI – notkę biograficzną i fotografię Autora drukujemy w bieżącym zeszycie, str. 1313.

Mgr inż. Karolina GŁOGOWSKA – notkę biograficzną i fotografię Autora drukujemy w bieżącym zeszycie str. 1313.

dotatku HNT jako bezhalogenowego środka zmniejszającego palność, a jednocześnie zachowującego właściwości mechaniczne osnowy i zwiększającego stabilność termiczną⁶⁾. Włączenie HNT przyspiesza krystalizację i zwiększa stabilność termiczną, wytrzymałość mechaniczną i zwilżalność polietylenu o ultra dużej masie cząsteczkowej (UHMWPE). Jednak po przekroczeniu przez stężenie HNT wartości krytycznej, krystaliczność i wytrzymałość mechaniczna UHMWPE zmniejsza się z powodu istnienia dużych aglomeratów HNT⁷⁾.

Celem pracy było określenie wpływu zawartości masowej HNT na wybrane właściwości mechaniczne oraz przetwórcze wytłoczn z polietylenu z dodatkiem HNT wytłoczonych przy różnych prędkościach ślimaka wytłaczarki.

Cześć doświadczalna

Materiały

Do badań wykorzystano polietylen małej gęstości o nazwie handlowej Malen E i symbolu FGAN 18-D003 (Basell Orlen Polyolefins). Jako napelniaz wykorzystano nanorurki haloizytowe (HNT) (Sigma-Aldrich) o średnicy 30–70 nm i długości 1–3 μm . W celu uzyskania odpowiedniej adhezji na granicy międzyfazowej zastosowano kompatybilizator w postaci polietylenu szczipionego bezwodnikiem maleinowym (PE-graft-MA) firmy Sigma-Aldrich.

Metodyka badań

Do wytłoczenia próbek pomiarowych wykorzystano wytłaczarkę jednoślakową W-25 z układem uplastyczniającym wyposażonym w ślimak specjalny ($D = 25 \text{ mm}$, $L/D = 25$)^{8, 9)} oraz głowicę z dyszą o przekroju prostokątnym ($25,26 \times 1,05 \text{ mm}$) do wytwarzania taśmy.

Pomiary masowego oraz objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia tworzywa zostały przeprowadzone na plastometrze obciążnikowym Zwick 4105.100 zgodnie z normą¹⁰⁾. Badania właściwości mechanicznych w statycznej próbie rozciągania wykonano na maszynie wytrzymałościowej Zwick Roel Z010 wg normy¹¹⁾. Pomiary pierwotnego efektu Barusa pojawiającego się podczas wytłaczania zrealizowano metodą fotograficzną za pomocą aparatu fotograficznego Nikon D3200 z obiektywem makro Nikon AF-S 35 mm f/1,8 G DX Nikkor, umieszczonego na statywie bezpośrednio nad głowicą wytłaczarską. Pomiar geometrii wytłoczyny przeprowadzono w programie inżynierskim NX 10.0.

Wyniki badań i ich omówienie

Stwierdzono, że niezależnie od prędkości ślimaka wytłaczarki, masowy (MFR) i objętościowy (MVR) wskaźnik szybkości płynięcia wzrastał wraz ze wzrostem zawartości HNT, a więc przetwarzalność tworzywa poprawiała się (rys. 1 i 2). Przy prędkości ślimaka 50 rpm MFR kompozytu z 2% udziałem nanonapelniaacza HNT zwiększył się w porównaniu z polimerem bez nanonapelniaacza z 0,318 g/10 min do 0,488 g/10 min, co stanowiło wzrost o 53,45%. Dalszy wzrost udziału HNT zwiększył MFR do wartości 0,608 g/10 min, co stanowiło kolejne, ponad 24%. Przy dużej prędkości obrotowej ślimaka (150 rpm) MFR otrzymanych kompozytów był porównywalny, przy czym wartości MFR były nieco większe przy wyższych prędkościach obrotowych ślimaka. Przebieg zależności MVR od zawartości napelniaacza korelował z przebiegiem MFR.

Charakter zmian efektu Barusa kompozytów otrzymywanych przy małych oraz przy dużych prędkościach obrotowych ślimaka był porównywalny, przy czym dla większych prędkości wartość liczbową efektu Barusa była nieznacznie większa. Dodatek niewielkiej ilości HNT powodował zmniejszenie efektu Barusa, a dalsze zwiększanie udziału HNT powodowało zwiększanie się tego efektu (rys. 3). Bardziej intensywnie efekt Barusa wzrastał wraz ze wzrostem zawartości HNT podczas dużej prędkości ślimaka. Względny wzrost wartości wyniósł 13,9%, podczas gdy przy małych prędkościach ślimaka, względny wzrost wartości efektu Barusa stanowił 10,6% wartości oznaczonej przy 2% udziale napelniaacza w matrycy polimerowej.

Moduł Younga kompozytów PE/HNT zmniejszał się wraz ze wzrostem zawartości HNT i prędkości ślimaka (rys. 4). Większy całkowity względny spadek współczynnika sprężystości wzdłużnej obserwowano przy dużej prędkości ślimaka i wynosił on 27,2% w porównaniu z 14,7% przy małej prędkości ślimaka. Należy zauważyć, że przy małych zawartościach HNT (0–2%) większe wartości modułu Younga odnotowano dla większych prędkości ślimaka, z kolei do większych zawartości HNT (4–6%) większe wartości modułu Younga miały kompozyty otrzymane przy mniejszej prędkości ślimaka.

Zmniejszenie wytrzymałości na rozciąganie wraz ze wzrostem zawartości HNT było znaczne i niezależne od prędkości ślimaka (rys. 5). Wzrost zawartości HNT w badanym zakresie jego zmienności wynosił odpowiednio dla małej i dużej prędkości ślimaka od

Fig. 1. The effect of HNT content and screw rotational speed on the melt flow rate value

Rys. 1. Wpływ zawartości HNT oraz prędkości obrotowej ślimaka na wartość masowego wskaźnika szybkości płynięcia

Fig. 2. The effect of HNT content and screw rotational speed on the volume flow rate value

Rys. 2. Wpływ zawartości HNT oraz prędkości obrotowej ślimaka na wartość objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia

Fig. 3. The effect of HNT content and screw rotational speed on the Barus Effect value

Rys. 3. Wpływ zawartości HNT oraz prędkości obrotowej ślimaka na wartość efektu Barusa

Fig. 4. The effect of HNT content and screw rotational speed on the Young's Modulus value

Rys. 4. Wpływ zawartości HNT oraz prędkości obrotowej ślimaka na wartość modułu Younga

Fig. 5. The effect of HNT content and screw rotational speed on the tensile strength value

Rys. 5. Wpływ zawartości HNT oraz prędkości obrotowej ślimaka na wartość wytrzymałości na rozciąganie

Fig. 6. The effect of HNT content and screw rotational speed on the tensile stress at break value

Rys. 6. Wpływ zawartości HNT oraz prędkości obrotowej ślimaka na wartość napężenia przy zerwaniu

Fig. 7. The effect of HNT content and screw rotational speed on the tensile strain at break value

Rys. 7. Wpływ zawartości HNT oraz prędkości obrotowej ślimaka na wartość odkształcenia przy zerwaniu

14,14 MPa do 7,59 MPa, co stanowiło 46,3% wartości początkowej i od 13,6 MPa do 7,07 MPa, co stanowiło 48% wartości początkowej.

Analogiczne zmiany obserwowano podczas rejestracji naprężenia przy zerwaniu otrzymanych kompozytów przy zwiększaniu zawartości HNT (rys. 6). Wzrost zawartości HNT do 6% powodował obniżenie naprężenia przy zerwaniu od 13,34 MPa do 6,44 MPa przy małej prędkości ślimaka i od 13,04 MPa do 5,72 MPa przy dużej prędkości ślimaka. Stanowiło to odpowiednio 51,7% oraz 56,1% wartości początkowej. Zmiany te korelowały ze zmianą modułu Younga i wytrzymałości na rozciąganie.

Również odkształcenie przy zerwaniu malało wraz ze wzrostem zawartości HNT, przy czym niewielka zawartość tego napełniacza (do 2%) nieznacznie wpływała na odkształcenie przy zerwaniu (rys. 7). Zwiększenie udziału HNT w matrycy polietylenowej do 4% (lub powyżej), powodowało bardzo intensywny spadek tej właściwości niezależnie od prędkości ślimaka. Całkowity spadek wartości względnego odkształcenia przy zerwaniu był jednak w obu przypadkach prawie taki sam i wynosił 91,2% oraz 88,4%.

Wnioski

Analiza otrzymanych wyników badań pozwala stwierdzić, że obecność nanorurek haloizytowych wpływa zarówno na właściwości przetwórcze polietylenu małej gęstości, jak i na jego właściwości mechaniczne. Wraz ze wzrostem zawartości HNT zmniejszała się lekkość uzyskiwanych kompozytów, czego potwierdzeniem były przebiegi zmian wskaźników szybkości płynięcia. Nieznacznie wyższe wartości MFR oraz MVR uzyskano dla większej prędkości obrotowej ślimaka, co spowodowane było intensywnym ścinaniem tworzywa. Kierunek zmian wartości efektu Barusa wraz ze zmianą zawartości HNT był analogiczny, im więcej HNT tym bardziej widoczne było pęcznienie tworzywa za głowicą wytłaczarską. Przy większej prędkości obrotowej efekt Barusa był bardziej intensywny, co może świadczyć o potencjalnych trudnościach

w uzyskiwaniu stabilności wymiarowej wytłoczyny przy dużych prędkościach obrotowych ślimaka. Wbrew początkowym oczekiwaniom, właściwości mechaniczne uzyskane ze statycznej próby rozciągania wykazywały tendencję malejącą wraz ze wzrostem zawartości HNT, przy raczej niewielkim wpływie prędkości obrotowej ślimaka.

Bez wątpienia właściwości te można jeszcze poprawić poprzez zoptymalizowanie konstrukcji układu uplastyczniającego wytłaczarki. Zastosowanie elementów intensywnego mieszania na ślimaku powinno przynieść spodziewane, lepsze wyniki. Kompozyty PE z HNT mogą znaleźć zastosowanie do wytwarzania z nich folii ogrodniczych i opakowaniowych, również w budownictwie, jak i do wyrobów obudów izolacyjnych i sprzętu gospodarstwa domowego.

Projekt otrzymał dofinansowanie z unijnego programu badań i innowacji Horyzont 2020 w ramach umowy o dotację Marii Skłodowskiej-Curie nr 734205-H2020-MSCA-RISE-2016.

Otrzymano: 17-06-2019

LITERATURA

- [1] K. Głogowska, Ł. Majewski, *Przem. Chem.* 2019, **98**, nr 8, 1313.
- [2] K. Kellar, K. Mencil, J. Olejniczak, *Arch. Technol. Maszyn Automatyzacji* 2011, **31**, nr 1, 103.
- [3] K. Szpiłska, S. Kudła, J. Warycha, *Mat. XX Konf. Nauk. Modyfikacja Polimerów*, Wrocław, 12–14 września 2011 r.
- [4] K. Kudła, S. Czaja, K. Szpiłska, *Przem. Chem.* 2015, **94**, nr 12, 2130.
- [5] D. Pedrazzoli, A. Pegoretti, R. Thomann, i in., *Kompozyty Polimer.* 2015, **36**, 879.
- [6] K. Szpiłska, K. Czaja, S. Kudła, *Polimery* 2015, **60**, nr 11–12, 673.
- [7] X. Qiao, M. Na, P. Gao, K. Sun, *Polymer Testing* 2017, **57**, nr 2, 133.
- [8] J.W. Sikora, T. Kapuśniak, *Polimery* 2005, **50**, nr 10, 748.
- [9] J.W. Sikora, *Polimery* 1998, **43**, nr 9, 548.
- [10] PN-EN ISO 1133-1:2011, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie masowego wskaźnika szybkości płynięcia (MFR) i objętościowego wskaźnika szybkości płynięcia (MVR) tworzyw termoplastycznych. Cz. 1. Metoda standardowa.*
- [11] PN-EN ISO 527-1:2012, *Tworzywa sztuczne. Oznaczanie właściwości mechanicznych przy statycznym rozciąganiu. Cz. 1. Zasady ogólne.*